

4 1762

03500.016085.

PATENT APPLICATION



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re Application of:

) Group Art Unit: 1762

MASAAKI IWANE, et al.

Application No.: 10/022,545

Filed: December 20, 2001

For: LIQUID PHASE GROWTH
METHODS AND LIQUID
PHASE GROWTH APPARATUS

) March 28, 2002

RECEIVED

APR 01 2002

TC 1700

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

JAPAN 2000-402289, filed December 28, 2000.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Costa Mesa, California office by telephone at (714) 540-8700. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants

Registration No. 32622

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200
CA_MAIN 39737 v 1



CP 16085 VS / fu

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-402289

[ST.10/C]:

[JP2000-402289]

出願人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

RECEIVED

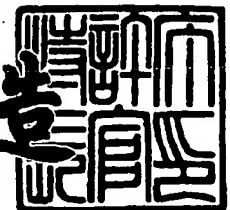
APR 01 2002

TC 1700

2002年 1月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3001027

【書類名】 特許願

【整理番号】 4257001

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/208

【発明の名称】 液相成長方法および液相成長装置

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 岩根 正晃

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 水谷 匡希

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 吉野 豪人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 庄司 辰美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 齊藤 哲郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内
【氏名】 西田 彰志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 浮世 典孝
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 中川 克己
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
【識別番号】 100065385
【弁理士】
【氏名又は名称】 山下 穰平
【電話番号】 03-3431-1831
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010700
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9703871
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液相成長方法および液相成長装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ルツボ内に溜めた溶媒に成長材料を溶かし込んで溶液を調製し、前記溶液に基板を浸し、前記溶液からの液相成長によって前記基板上に堆積膜を成長させる方法において、

冷却手段により前記溶液の中央部を冷やすことを特徴とする液相成長方法。

【請求項 2】 前記冷却手段は前記基板を保持する治具に形成された通気孔である請求項 1 に記載の液相成長方法。

【請求項 3】 前記冷却手段は前記ルツボに形成された通気孔である請求項 1 に記載の液相成長方法。

【請求項 4】 前記ルツボとして p^- 型 Si 層を形成する液相成長槽を、続いて n^+ 型 Si 層を形成する液相成長槽を用いる請求項 1 に記載の液相成長方法。

【請求項 5】 前記成長材料は Si、Ge または GaAs である請求項 1 に記載の液相成長方法。

【請求項 6】 前記溶媒は In または Sn の熔融液である請求項 1 に記載の液相成長方法。

【請求項 7】 ルツボ内に溜めた溶媒に成長材料を溶かし込んで溶液を調製し、前記溶液に基板を浸し、前記溶液からの液相成長によって前記基板上に堆積膜を成長させる装置において、

前記装置内にて前記溶媒に前記成長材料を溶解させることができるようにその外部から内部へ導入され、次いでその内部から外部へ排出される溶かし込みウエハカセット、

前記装置内にて前記堆積膜を成長させることができるようにその外部から内部へ導入され、次いでその内部から外部へ排出されるウエハカセット、

前記装置の外部から前記装置の内部へ気体を導入するためのガス導入管、

前記装置の内部から前記装置の外部へ気体を排出するためのガス排出管及び

前記溶液の中央部を冷やす冷却手段を具備することを特徴とする液相成長装置

【請求項 8】前記冷却手段は前記基板を保持する治具に形成された通気孔である請求項 7 に記載の液相成長装置。

【請求項 9】前記冷却手段は前記ルツボに形成された通気孔である請求項 7 に記載の液相成長装置。

【請求項 10】前記ルツボとして p^- 型 Si 層を形成する液相成長槽と n^+ 型 Si 層を形成する液相成長槽を具備する請求項 7 に記載の液相成長装置。

【請求項 11】前記ウエハカセットは自転可能である請求項 7 に記載の液相成長装置。

【請求項 12】前記ウエハカセットは公転可能である請求項 7 に記載の液相成長装置。

【請求項 13】前記気体は雰囲気ガスとしての水素または窒素ガスである請求項 7 に記載の液相成長装置。

【請求項 14】前記成長材料は Si、Ge または GaAs である請求項 7 に記載の液相成長装置。

【請求項 15】前記溶媒は In または Sn の熔融液である請求項 7 に記載の液相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液相成長方法および液相成長装置に関し、詳しくは、治具によってウエハサイズの基板を保持し、成長材料を含む溶液に浸け込む浸漬型の液相成長方法と液相成長装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

火力発電による石油の燃焼や、自動車のエンジンによるガソリンの燃焼などにより、二酸化炭素、窒素酸化物などの地球温暖化ガスの排出が、地球環境を悪化させる原因になっている。また、将来、原油の枯渇の心配もあり、クリーンなエネルギー源として、太陽電池発電に関心が高まっている。

【0003】

薄膜結晶シリコン (Si) 太陽電池は発電層が薄く、使用する Si 原料が少ないので、この薄膜結晶 Si 太陽電池の低コスト化が見こまれる。また、結晶 Si を発電層とするので、アモルファス Si などの太陽電池に比べて、高変換効率、低劣化が期待できる。さらに、薄膜結晶 Si 太陽電池は、ある程度折り曲げることができるので、自動車のボディや家電製品や屋根瓦などの曲面部に貼って使用できる。

【0004】

この薄膜結晶 Si 太陽電池を実現するために、特開平 8-213645 号公報は、多孔質 Si 層上のエピタキシャル層を利用して、薄膜単結晶 Si を分離することを開示している。図 16 は、特開平 8-213645 号公報で、薄膜 Si の太陽電池を形成する方法を表す断面図である。図中、101 は Si ウエハ、102 は多孔質 Si 層、103 は p^+ 型 Si 層、104 は p^- 型 Si 層、105 は n^+ 型 Si 層、106 は保護膜、109、111 は接着材、110、112 は治具である。図 16 の太陽電池の製造工程では、Si ウエハ 101 の表面に陽極化成により多孔質 Si 層 102 を形成する。その後、多孔質 Si 層 102 上に p^+ 型 Si 層 103 をエピタキシャル成長させ、さらにその上に p^- 型 Si 層 104 と n^+ 型 Si 層 105 を成長させる。そして、保護膜 106 を形成する。そして、保護膜 106 と Si ウエハ 101 に、それぞれ接着材 111、109 を付けて治具 112、110 に接合させる。その後、治具 110、112 に引っ張り力 P を働かせて、多孔質 Si 層 102 で Si ウエハ 101 とエピタキシャル成長した各 Si 層 (103、104、105) を分離する。そして、エピタキシャル成長した各 Si 層 (103、104、105) に太陽電池を形成し、一方、Si ウエハ 101 を再び同様の工程に投入してコストダウンを図る。

【0005】

また、特開平 5-283722 号公報は、多孔質 Si 層上に液相成長法でエピタキシャル Si 層を成長させることを開示している。溶媒として Sn 溶融液を用い、成長前に予め Sn 溶融液中に Si を溶解させて飽和させておく。つぎに、徐冷を開始し、ある程度の過飽和状態となったところでウエハの多孔質表面を Sn 溶融液に漬け、多孔質表面上にエピタキシャル Si 層を成長させている。

【0006】

また、特開平5-17284号公報は、化合物半導体の浸漬型の液相成長装置と保持治具を開示している。図17は、この液相成長装置の断面図である。図中、81はウエハホルダー、82はウエハ、83はルツボ、84は溶液、85は石英反応管、86はガス導入管、87はガス排出管、88はヒータ、89はダミーウエハである。この浸漬型の液相成長装置では、ウエハ82とダミーウエハ89を保持したウエハホルダー81を（A方向へ）下降させることによって、ウエハ82を、成長材料を溶かし込んだ溶液84に浸漬させる。溶液84はルツボ83のなかに入っており、ルツボ83は、ガス導入管86、ガス排出管87を使って雰囲気ガス（還元性ガスや、不活性ガス）の雰囲気に保つ石英反応管85のなかに置く。ヒータ88は系の温度制御用であり、ヒータ88の温度を下げることによって溶液84の温度を下げ、溶液84から成長材料をウエハ82上に析出させて液相成長させる。浸漬型の液相成長装置は、スライドポート方式や溶液注入型の液相成長装置に比べて、同じサイズのウエハに液相成長させる分には、成長装置の大きさを小さくすることができる。またホルダーに多数のウエハを並べることができるので量産化にも便利である。

【0007】

また、特開昭57-76821号公報も浸漬型の液相成長方法について開示している。図18（a）は、特開昭57-76821号公報で開示されたウエハ保持体の斜視図であり、123は腕、124は傘状板、125はウエハ、126は通し穴、122は筒状体を表す。このウエハ保持体は傘状板124上に6枚の基板を載せることができる。図18（b）は、このウエハ保持体の平面図である。図18（c）は、図18（a）や（b）で表したウエハ保持体を浸漬するルツボ128を表し、ルツボ128の中には溶液129が入っている。ルツボ128の周りにはヒータ130があり、ルツボ128の下部には中央にせり上がって突出する補助ヒータ131がある。つまり、補助ヒータ131の周りでは、ルツボ128は内部に向かって窪んでおり、その内部に補助ヒータ131がある。この補助ヒータ131のために、溶液129の中央部が、その周辺部より温度が低くなることなく、溶液129全体が均一な育成温度になる。このため、均一な液相

成長が可能であることを開示している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

図17を使って説明した特開平5-17284号公報で開示された浸漬型の液相成長装置の場合、ウエハサイズが大きくなり、大きな面積で液相成長させようとすると、堆積膜がウエハの周辺部で厚く、中央部で薄くなる。図19は、その堆積膜の成長を表す断面図である。図中、82はウエハ、90はウエハ82上に堆積したエピタキシャル成長膜である。図のように、ウエハサイズが大きくなると、堆積膜90は、ウエハの中央部では薄く、周辺部で厚くなる。この現象は、ウエハサイズが5インチ以上になると特に顕著になる。この原因は、溶液84の外側は雰囲気ガスの近くなので、溶液の外側の降温が系の冷却についていくが、溶液84の中央部は雰囲気ガスから遠いので、外側の降温に比べて遅れて冷却されるためであると推測される。つまり、ウエハの中央部では、周辺部に比べて、成長開始から温度変化が少ない。このため、ウエハの中央部では堆積膜90の析出量が、周辺部に比べて小さいと考えられる。

【0009】

特開昭57-76821号公報に開示の液相成長方法も同様で、ルツボに溜めた溶液を積極的に冷やす機構がないため、ルツボ中央部の温度が周辺部に比べて下がりにくい。このため、ルツボ中央部の溶質の析出量が少なく、ウエハのルツボ中央部近くはやはり堆積膜の膜厚が薄くなってしまう。

【0010】

このように、ウエハの堆積膜にばらつきがあると、例えば、太陽電池を製造し堆積膜の表面に電極を付けたりするときに、コンタクト不良が起こる可能性が大きい。また、十分に光吸収させるために、堆積膜の膜厚を薄い部分に合わせなければならないため、膜厚の厚い部分はオーバースペックになり堆積膜の材料が無駄になる。そのうえ、堆積膜が厚い場合、その膜の周辺部は、その厚すぎる膜厚のために電極に到達しない光キャリアも多くなり、光変換効率が悪くなる。このため、太陽電池をウエハ上に製造する場合、堆積膜はできるだけ均一である方がよい。太陽電池以外の半導体装置でも、堆積膜の膜厚がばらついているとウエハ

の中央部と周辺部で、設計を変えなければならず、これが工程増などにつながり、製造コストが高くなってしまう。

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明の課題は、ウエハなどの基板上の液相成長による堆積膜の膜厚を基板全体に亘って均一化することである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決するために、鋭意努力した結果、以下の発明が得られた。

【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は、溶媒に成長材料を溶かし込んで溶液を調製し、基板をルツボに溜めた前記溶液に浸し、前記溶液からの液相成長によって前記基板上に堆積膜を成長させる方法において、冷却手段により前記溶液の中央部を冷やすこととしている。

【 0 0 1 4 】

ここで、前記冷却手段は、前記ルツボの中央部にある通気孔であるのがよい。この通気孔は、基板を保持する治具に備わっていてもよいし、ルツボ自体に備わっていてもよい。成長材料としては Si が望ましいが、Ge、GaAs などの化合物半導体であってもよい。また、成長材料を溶かすための溶媒としては In または Sn などの溶融液が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本発明の別の態様は、ルツボ内に溜めた溶媒に成長材料を溶かし込んで溶液を調製し、前記溶液に基板を浸し、前記溶液からの液相成長によって前記基板上に堆積膜を成長させる装置において、前記装置内にて前記溶媒に前記成長材料を溶解させることができるようにその外部から内部へ導入され、次いでその内部から外部へ排出される溶かし込みウエハカセット、前記装置内にて前記堆積膜を成長させることができるようにその外部から内部へ導入され、次いでその内部から外部へ排出されるウエハカセット、前記装置の外部から前記装置の内部へ気体を導入するためのガス導入管、前記装置の内部から前記装置の外部へ気体を排出するためのガス排出管及び前記溶液の中央部を冷やす冷却手段を具備することとする

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の実施形態について、図面を参照し詳細に説明する。4つの実施形態を説明するが、それぞれの実施形態に限らず、それぞれの組み合わせも本発明の範囲に含まれる。

【0017】

(実施形態1)

実施形態1は、Siウエハを支えるウエハカセットの中心の主軸が中空構造になっていて、溶液の中心部分の冷却効果を上げる実施形態である。図1は、実施形態1のウエハカセットの、側面からの断面図(a)と上面からの平面図(b)である。図1(a)は図1(b)のA-A'線での断面図であり、図1(b)は図1(a)のB-B'線での断面図である。図中、1はルツボ、2は主軸、3は通気孔、4はルツボ1に蓄えられた溶液、5はウエハ支持ピン、6はSiウエハ、7は自転軸、8は支持ピン固定円盤、11は自転軸支持円盤である。ルツボ1、主軸2、ウエハ支持ピン5、自転軸7、支持ピン固定円盤8、自転軸支持円盤11は1000℃程度の温度に耐えられるように石英製であるのが好ましい。

【0018】

図2は、ヒータ10と駆動系22と図1のウエハカセット15を含めた液相成長装置の側面からの断面図である。ルツボ1とウエハカセット15は、石英反応管14の中に入る。ヒータ10は、石英反応管14の外側にあり、上中下で3つの部分に別れていて、中央部の加熱部として、ルツボ1を設置する場所と、ルツボ1上部のルツボ1の高さ分程度は確保している。これは、ウエハカセット15をルツボ1に浸漬する前に、1040℃程度の温度で水素アニールを行って、Siウエハ6の表面を清純化するためである。

【0019】

駆動系22について説明する。図中、13は公転軸用モータ、12は自転軸用モータ、16は自転軸支柱、17は主軸支柱、18は上部自転軸支持円盤、19、20は接続部、21はウエハカセット支持系、23は公転軸用モータ13と自

転軸用モータ 1 2 に電力を供給する導線である。自転軸支柱 1 6、主軸支柱 1 7、上部自転軸支持円盤 1 8、全体支柱はステンレス製である。主軸支柱 1 7 と石英製の主軸 2 は、接続部 2 0 でボルトとナットなどを使って接続させる。自転軸 7 と自転軸支柱 1 6 も接続部 1 9 で同様に接続させる。8 6 は、石英反応管 1 4 内に水素、窒素などの雰囲気ガスを導入するガス導入管である。

【 0 0 2 0 】

ウエハカセット支持系 2 1 は、外枠と通じていて、駆動系 2 2 やウエハカセット 1 5 などを支持している。公転軸用モータ 1 3 は、主軸支柱 1 7 を介してウエハカセット 1 5 の公転軸となる主軸 2 を回転させる。主軸支柱 1 7 の中には導線が通っていて、その導線から自転軸用モータ 1 2 に電力が供給される。公転軸用モータ 1 3 の中にはリング電極があり、主軸支柱 1 7 が公転しても、導線 2 3 と主軸支柱の中の導線との導通がとれるようになっている。

【 0 0 2 1 】

以下、実施形態 1 の気相成長装置を使って、剥離型の太陽電池を製造する例を説明する。図 3 と図 4 は、この構造の太陽電池の作製工程を示す断面図であり、図 6 は完成した太陽電池の斜視図である。

【 0 0 2 2 】

まず、図 3 (a) のように単結晶の S i ウエハ 6 を用意する。つぎに、図 3 (b) のよう S i ウエハ 6 の表面に陽極化成によって厚さ (1 ~ 3 0 μ m) の多孔質 S i 層 2 7 を形成する。S i ウエハ 6 の厚みは 6 0 0 μ m 程度であり、多孔質 S i 層 2 7 は 1 ~ 3 0 μ m 程度とするので、S i ウエハ 6 の極表層部分だけが多孔質 S i 層 2 7 となる。S i ウエハ 6 の大部分は、非多孔質 S i 層 2 8 として残る。

【 0 0 2 3 】

図 5 (a) と (b) は、S i ウエハ 6 をフッ酸系のエッチング液で処理 (陽極化成) をする装置の断面図である。図中、6 は S i ウエハ、4 1 はフッ酸系のエッチング液、4 2、4 3 は金属電極、4 4 は O リングを表す。処理する S i ウエハ 6 は p 型の方が望ましいが、低抵抗であれば n 型でもよい。また、n 型のウエハであっても光を照射し、ホールが生成した状態であれば多孔質化することがで

きる。図 5 (a) のように下側の金属電極 4 2 を正に、上側の金属電極 4 3 を負にして両電極間に電圧をかけ、この電圧が引き起こす電界が S i ウエハ 6 の面に垂直な方向にかかるように設置すると、S i ウエハ 6 の上側の表面が多孔質化される。図 5 (b) のように左側の金属電極 4 2 を正に、右側の金属電極 4 3 を負にし、両電極間に S i ウエハ 6 を置いて電圧をかけると、S i ウエハ 6 の右側の表面つまり負電極側が多孔質化される。フッ酸系のエッチング液 4 1 としては、濃フッ酸（例えば 4 9 % H F）を用いる。金属電極 4 2、4 3 は、P t や A u などを使用する。陽極化成中は、S i ウエハ 6 から気泡が発生するので、この気泡を効率よく取り除くために、界面活性剤としてアルコールを加える場合がある。アルコールとしてメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどが望ましい。また、界面活性剤の代わりに攪拌器を用いて、攪拌しながら陽極化成を行ってもよい。多孔質化する表面の厚さは 0. 1 ~ 3 0 μ m がよく、より望ましくは 1 ~ 1 0 μ m である。

【 0 0 2 4 】

また、陽極化成の工程では、後に分離工程での作業をやりやすくするため、陽極化成時に金属電極 4 2 から金属電極 4 3 に流す電流を変化させる。例えば、S i ウエハ 6 の極表層を多孔質化する陽極化成の前半は小電流を、非多孔質 S i 層 2 8 と多孔質 S i 層 2 7 の界面付近を多孔質化する陽極化成の後半は大電流を流す。この場合、多孔質 S i 層 2 7 中の表層は、後のエピタキシャル成長を行いやすい孔の小さい構造になり、多孔質 S i 層 2 7 の非多孔質 S i 層 2 8 側は、分離を行いやすい孔の大きい構造になる。この結果、後のエピタキシャル成長の工程と分離の工程の実施が容易になる。もちろん、工程簡略化のため、一定電流で陽極化成をしてもよい。

【 0 0 2 5 】

つぎに、図 3 (c) のように多孔質 S i 層 2 7 上に液相成長によってエピタキシャル層（単結晶）である p⁻ 型 S i 層 2 5 を成長させる。その際の膜厚は 2 0 ~ 5 0 μ m とする。実施形態 1 の場合、このエピタキシャル層が本発明の堆積膜である。この工程は、図 1 と図 2 を使って説明した本発明の液相成長装置と方法によって行う。

【0026】

まず、薄いフッ酸などで洗浄した溶かし込み用Siウエハをウエハカセット15に取り付ける。ウエハ支持ピン5には、Siウエハを挿し込む溝が切っており、その中にSiウエハを挿し込むことによってSiウエハを支持する。ウエハ支持ピン5の溝は、溶液4からSiウエハ6を引き上げたとき、Siウエハ上に溶液4が残らないように、Siウエハを斜めに取り付けるように形成されている。

【0027】

つぎに、図2のようにウエハカセット15を、接続部19、20を使って、駆動部22に取り付ける。このとき、あらかじめ、主軸2の接続部20は常時接合状態にあり、接続部19のみを外して、ウエハカセット15の抜き差しを行った方がよい。このようにして、ウエハカセット15を液相成長装置に組み込み、ウエハカセット15を、図2のように溶媒の真上に置いて、ヒータ10に通電し、10分間程度1040℃でアニールを行い、Siウエハ6の表面を清純化する。このアニールは水素雰囲気中で行う。このとき、公転モータ13や自転モータ12を使って、Siウエハを回転させるのが望ましい。

【0028】

その後、ヒータ10への通電状態を調節することにより、ルツボ1の中の溶媒を960℃程度の温度に調節し、上下機構を使って、ウエハカセット15と駆動系22を下降させ、溶媒にSiウエハを浸け込み、約1時間放置する。すると、SiウエハのSiが溶媒に溶ける。つぎに、ウエハカセット15を溶液4から引上げ、ウエハカセット15を液相成長装置の外に出すことによって、溶媒へのSiの溶かし込みを終える。このようにしてSiを含む溶液が調製される。

【0029】

つぎに、表面に多孔質Si層27があり、やはり薄いフッ酸などで洗浄したSiウエハ6を別のウエハカセット15に取り付ける。そして、溶かし込みウエハと同様に水素雰囲気中でアニールを行ったあと、ヒータ10への通電状態を調節することにより950℃に温度調節する。この段階でSiの溶け込んだ溶液4が過飽和状態になる。そして、上下機構を使って、ウエハカセット15と駆動系22を下降させ、溶液4にSiウエハ6を浸け込む。その後、ヒータ10への通電

状態を調節することにより、溶液4を900℃程度まで徐々に温度調節し、溶液4からSiウエハ6上にSiの堆積膜を形成させる。つぎに、ウエハカセット15を溶液4から引上げ、ウエハカセット15を液相成長装置の外に出すことによって、液相成長を終了させる。

【0030】

実施形態1の液相成長では、通常は自転軸用モータ12と公転軸用モータ13で、Siウエハに自転と公転を与えるのが望ましいが、通気孔3を通じて、溶液4の内部まで石英反応管14中の雰囲気中の温度に追従する。このため、特に、Siウエハに自転や公転を与えなくても、液相成長によるエピタキシャル層の膜厚の均一性を保つことができる。従って、特に、成長中、自転と公転のいずれか一方があってもよいし、全く自転と公転がなくてもよい。

【0031】

液相成長法で、 p^- 型Si層25の液相成長を終えた後、図3(d)のように不純物拡散によって、 p^- 型Si層25の表面を n^+ 型Si層24とする。つぎに図3(e)のように n^+ 型Si層24上に印刷などの方法で表面電極31を形成する。表面電極31は、斜視図である図6で示すように櫛の歯のような構造を有する。つぎに、表面電極31で覆われていない n^+ 型Si層24上にTiO(酸化チタン)やMgF(フッ化マグネシウム)やSiN(窒化シリコン)などからなる反射防止膜をスパッタなどの方法で形成し、その上に図4(a)のようにガラス基板33を接着材で貼り付ける。

【0032】

その後、ガラス基板33と非多孔質Si層28の間に引っ張り力を働かせ、多孔質Si層27の部分で非多孔質Si層28と太陽電池となる部分を分離する。分離した非多孔質Si層28は、表面に残った多孔質Siの残さをアルカリのエッチャントなどで除去し再びSiウエハ6として、図3(a)からの工程に使用する。図4(b)で分離した太陽電池となる部分については、やはり、多孔質Si層27の残さをアルカリのエッチャントなどで除去し、図4(c)のような残さのない構造にする。その後、図4(d)のように p^- 型Si層25の裏面にステンレスやA1鋼板などからなる裏面電極32を導電性接着材などで貼り合わせ

、図6の太陽電池向けユニットセルの完成となる。裏面電極32の p^- 型Si層25への貼り付けは熱溶着によって行ってもよい。

【0033】

実施形態1の液相成長装置を使って浸漬型の液相成長を行えば、溶液の中央部もヒータの温度調節に追従して冷却することができるので、膜厚むらの少ない堆積膜を成長させることができる。さらに、ウエハカセットに多くのSiウエハを付けることができるので、大量生産に適している。また、実施形態1は、Siウエハに多孔質Si層を形成して、単結晶Si層をエピタキシャル成長させる例を挙げて説明したが、Siウエハの代りにGe、GaAsウエハを使用してもよいし、Siウエハを陽極化成して得た多孔質Si層上に、Ge、GaAsなどを成長させてもよい。また、太陽電池を製造する例を示したが、エピタキシャルウエハやSOI (Silicon on Insulator) 基板の製造に適用させてもよい。

【0034】

(実施形態2)

実施形態2は、ルツボの中央部が中空構造になっていて、溶液の中心部分の冷却効果を上げる実施形態である。実施形態2では、4つのウエハカセットを一つのルツボに浸漬する。図7は、実施形態2のウエハカセットとルツボの側面からの断面図(a)と上面からの断面図(b)である。部品の符号は、前述の図と同じものを表す。図8は、ウエハカセットをルツボ1から引き上げた状態での断面図である。86はガス導入管であり、87はガス排出管である。この液相成長装置では、自転軸用モータ12で自転をするのみであって、実施形態1のように公転機構は備わっていないが、その分、単純な構造になっている。図7や図8で示すように、実施形態2のルツボ1は、中央部に雰囲気ガス9が流れる通気孔3があるので、溶液4の中央部も周辺部と同様に冷やすことができる。雰囲気ガス9の流れを確保するためにガス導入管やガス排出管の形状を適宜変更する。

【0035】

(実施形態3)

実施形態3は、実施形態2と同様に溶液のルツボの中央部が中空構造になっていて、溶液の中心部分の冷却効果を上げる実施形態である。しかし、ウエハカセ

ットが一つであって、S i ウエハの中央部に穴が開いている。図 9 は、実施形態 3 のウエハカセットとルツボの側面からの断面図 (a) と上面からの断面図 (b) である。部品の符号は、前述の図と同じものを表す。断面図 (a) は断面図 (b) の A - A ' 線で切った断面図であり、断面図 (b) は断面図 (a) の B - B ' 線で切った断面図である。実施形態 3 の S i ウエハ 6 は六角形であり、中央部に六角形の穴が開いている。S i ウエハ 6 を溶液 4 の入ったルツボ 1 に浸漬するとき、ルツボ 1 に備わった通気孔 3 が S i ウエハ中央部の穴を通る。六角形の S i ウエハは (1 1 1) 面が表面である S i ウエハを使い、そのへき開性を利用して六角形に成形するのが望ましい。

【 0 0 3 6 】

実施形態 3 の液相成長では、S i ウエハ中央部の溶液付近に雰囲気ガスを当てることができるので、S i ウエハ中央部も周辺部も溶液 4 の温度が均一に下がり、ウエハ全体に互って厚さが均一である膜を液相成長させることができる。また、支持ピン固定円盤 8 につながった 3 本のウエハ支持ピン 5 で S i ウエハ 6 を支え、回転させることにより、より均一な液相成長を行うことができる。実施形態 3 の液相成長を実施形態 1 で説明した太陽電池の製造工程に使用し、1 枚の S i ウエハから 1 0 0 枚程度薄膜単結晶の太陽電池ユニットセルが得られる。

【 0 0 3 7 】

実施形態 3 で成長させ、剥離した薄膜単結晶を図 1 0 (a) の点線のところで切断し、太陽電池ユニットセル 3 7 とする。完成した太陽電池ユニットセル 3 7 は、図 1 0 (b) のように並べてユニットセルの充填率の高い太陽電池モジュール 3 8 とする。実施形態 3 では、図 1 0 (c) のように、外周が四角形であって、四角形の穴を開口させた S i ウエハを使用し、同様の方法で液相成長と太陽電池のセル化を行い、ユニットセル 3 9 を作製してもよい。この場合、ユニットセル 3 9 を図 1 0 (d) のように並べて充填率の高い太陽電池モジュール 4 0 とする。図 1 0 (b) や (d) のモジュールは、幾何学的模様のような形になり、例えば太陽電池を住宅の屋根に取り付ける場合、デザインの多様性を高める効果もある。

【 0 0 3 8 】

(実施形態4)

実施形態4は、ウエハカセットに通気孔が備わっている形態である。図11と図12は、それぞれ実施形態4のウエハカセットの側面からと斜め上面からの断面図である。図12の断面図は、図11のA-A'線で切った斜め上面からの断面図である。図中、41は支柱、44はウエハ覆い、45はウエハ裏打ち台座、50は支柱指示円盤であり、すべて1000℃程度の温度に耐えるよう石英製である。実施形態4のウエハカセットは、Siウエハ6を保持するウエハ裏打ち台座45を有し、そのウエハ裏打ち台座45の裏表でSiウエハ6を保持し、それぞれのウエハ裏打ち台座45を支える支柱41とウエハ裏打ち台座45自身が一体構造の石英で構成されている。支柱指示円盤50は、支柱41と一体構造の石英製であり、支柱41を支えている。6はSiウエハで、図12の49の位置にオリエンテーションフラット（以下オリフラと略す。）を有する。ウエハ裏打ち台座45のザグリ（凹部）の中にSiウエハを埋め込み、ウエハ覆い44を使って保持する。

【0039】

ウエハ裏打ち台座45は、Siウエハ6よりもその直径が0.1～0.5mm程度大きく、Siウエハ6のオリフラ部分49の形に合わせたザグリ（凹部）が設けてあり、Siウエハ6をそのザグリの中に埋め込む。このため、ウエハ裏打ち台座45は、Siウエハ6を保持する保持板となる。ウエハ覆い44の直径は、Siウエハ6をSiウエハ6の周辺部だけで押さえられるように図12のようにSiウエハ6の大きさより1～5mm小さく、オリフラ部分49の形に対応した開口部47がある。また、図11のように、支柱41のウエハ裏打ち台座45の接続部に溝48が形成されており、ウエハ覆い44をその溝48に合わせることでウエハ覆い44を固定する。ウエハ覆い44を装着したり取り外したりするときは、ウエハ覆い44を溝48のなかで回転させ、図12で示した切り欠き部46を支柱41に合わせる。このようなSiウエハ6を固定する構造は、他のSiウエハ6を押さえる部分にも共通している。

【0040】

このウエハカセットの支柱41とウエハ裏打ち台座45の内部に、通気孔3を

設けてある。この通気孔3により、雰囲気ガスが溶液の中央部まで回り、溶液の中央部を積極的に冷やすことになる。このため、ウエハ中央部も端部も、液相成長時、同じ降温速度で冷やされることになり、膜厚の均一な成長ができる。通気孔3の上部は、支柱指示円盤50の上部まで達しており、ここが雰囲気ガスの出入り口になる。実施形態4では、この出入り口付近にガス導入管を置いて、積極的に雰囲気ガスが通気孔3のなかに入るようにしてもよい。

【0041】

実施形態4では、2槽型の液相成長装置を使用する。図13は、2槽型の液相成長装置を上部から見た平面図である。図中、51はローディングチャンバー（L/C）であり、52は水素アニール室、54は p^- 型Si層25の成長チャンバー、55は n^+ 型Si層24の成長チャンバー、56はアンローディングチャンバー（UL/C）、63はウエハカセット68の搬送系が入るコアである。58、59は、それぞれ p^- 型Si層、 n^+ 型Si層の成長チャンバーへSi原料を供給する搬送室、61、62は、それぞれ p^- 型Si層、 n^+ 型Si層の成長チャンバーにSi原料を供給するためのSi原料保管室である。

【0042】

液相成長をさせるとき、通気孔3を持ちSiウエハ6を乗せたウエハカセット68をローディングチャンバー（L/C）51に入れる。次に、コア63にある搬送系を使って、ローディングチャンバー（L/C）51に入ったウエハカセット68を水素アニール室52に移動させ、水素アニールを行う。その後、ウエハカセット68を p^- 型Si層25の成長チャンバー54、 n^+ 型Si層24の成長チャンバー55の順に移していき、順に p^- 型Si層、 n^+ 型Si層をSiウエハ6上に形成する。

【0043】

図13の切断面A-A'で切った断面図を図14で表す。図中、64は溶液、65はヒータ、66はルツボ、68は本実施形態のウエハカセット、69は垂直方向の搬送系、70は水平方向の搬送系、86は溶かし込みウエハカセット、87は溶かし込みウエハ、38は接続部である。先に説明した符号の部品は、前述した部品と同じであるので説明を省略する。

【0044】

ローディングチャンバー51は、普段はゲートバルブ67によりコア63と外気とから隔離されている。ローディングチャンバー51の右側のゲートバルブ67を解除し、ウエハカセット68をローディングチャンバー51へ導入することができる。また、ローディングチャンバー51の左側のゲートバルブを解除することにより、コア63にある水平方向の搬送系70を使い、ウエハカセット68を p^- 型Si層の成長チャンバー54に移動させることができる。

【0045】

Si原料供給室61は、左側のゲートバルブ67を開けることにより、溶かし込みウエハカセット86を出し入れすることができるようになっている。また、右側のゲートバルブを解除することにより、搬送室58にある水平方向の搬送系70を使い、溶かし込みウエハカセット86を p^- 型Si層の成長チャンバー54に移動させることができる。 p^- 型Si層の成長チャンバー54は、ウエハカセット68と溶かし込みウエハカセット86を上下させる垂直方向の搬送系69を持っている。垂直方向の搬送系69は、ルツボ66に溜めた溶媒（メルトともいう。）中に、ウエハカセット68と溶かし込み基板カセット86を浸すことができる。接続部38は、石英製のウエハカセット68とステンレス製の垂直方向搬送系69を接続する。この接続方式としては鍵掛け式のものが望ましい。ヒータ65は、メルトに高温をかけることにより、メルトを液体の状態に保つ。 n^+ 型Si層の成長チャンバー55、搬送室59、Si原料供給室62もその断面は、図14と同じ構造である。ウエハカセット68では、Siウエハ6の裏面と側面に溶液64が触れず、Siウエハ6の裏面と側面上では薄膜を成長させずに、表面のみに薄膜を成長させる。溶かし込みウエハカセット86は、1枚のウエハからできるだけ多量のSiを溶媒中に溶かせるように表面も裏面も側面も溶媒に触れる構造を有する。薄膜を成長させる場合、垂直方向搬送系69を使ってウエハカセット68に回転を与えるのが望ましい。

【0046】

図15は、図13と図14の液相成長装置を動かすシーケンスを表すタイムチャートである。Aは、1バッチ目のウエハカセットの動きを表す。1バッチ目の

ウエハカセットは、最初の20分間でローディングチャンバー51にロードされ、次いで水素アニール室52に搬送される。水素アニール室52では、ウエハカセット68の昇温に30分かけ、水素アニールを10分間行う。水素アニールは、水素雰囲気中で約1040℃にて行う。また、水素アニールの直後に微量の SiH_4 （シラン）ガスを流し、多孔質Si層27の表面性を良くしておいてもよい。そして、ウエハカセット68をコア63の水平方向の搬送系70を使いながら p^- 型Si層の成長チャンバー54に移動させて、ウエハカセット68が成長温度になるまで10分間保持する。このとき、溶液64aが冷やされて溶液64a中の p^- 型Siが過飽和状態になる。ウエハカセット68を p^- 型Siの成長チャンバー54に移動させる前に、Si原料供給室61から搬送室58を通して、 p^- 型Siウエハなど保持した溶かし込みウエハカセット86を高温の溶媒に浸し、溶媒内に p^- 型Siを溶かし込んでおく。溶媒の材料としては、In、Snなどがある。このようにして p^- 型Siを含む溶液が調製される。

【0047】

次に、垂直方向の搬送系を使って、ウエハカセット68を溶液64aに浸し、溶液64aの温度を徐々に下げると、多孔質Si層27の表面上に p^- 型Si層25がエピタキシャル成長する。この成長時間は約30分である。その後、ウエハカセット68を溶液64aから引き上げ p^- 型Siの成長チャンバー54に移動させ10分間保持する。

【0048】

同様に予め n^+ 型Siウエハを保持した溶かし込みウエハカセットを溶媒に浸し、 n^+ 型Siを溶媒に20分間溶かし込んでおく。このようにして n^+ 型Siを含む溶液が調製される。そして、ウエハカセット68を溶液64bに浸し、溶液64bの温度を徐々に下げると、 p^- 型Si層の表面上に n^+ 型Si層がエピタキシャル成長する。この成長時間は約10分間である。

【0049】

その後、ウエハカセット68を溶液64bから引き上げ、アンローディングチャンバー56に移動させ、55分間冷却し室温に戻した後、最後の5分間でウエハカセット68を液相成長装置から取り出す。

【0050】

Bは、2バッチ目のウエハカセットの動きを表す。2バッチ目のウエハカセットも図15のタイムチャートどおりに移動させるが、1バッチ目のウエハカセットと同様の動きなので、説明を省略する。実施形態4の液相成長装置によれば、60分ごとに新しいウエハカセットの液相成長ができる。

【0051】

【発明の効果】

本発明によれば、溶媒に成長材料を溶かし込んで溶液を調製し、基板をルツボに溜めた前記溶液に浸し、前記溶液からの液相成長によって前記基板上に堆積膜を成長させる方法において、冷却手段により前記溶液の中央部を冷やす場合、溶媒の中央部と端部の間の温度差がなくなるので、中央部でも端部でも、均一な膜厚の成長を行うことができる。また、本発明によれば、前記方法に使用される装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施形態1のウエハカセットの、側面からの断面図(a)と上面からの断面図(b)である。

【図2】

実施形態1の液相成長装置の側面からの断面図である。

【図3】

太陽電池の製造工程を表す断面図である。

【図4】

太陽電池の製造工程を表す断面図である。

【図5】

陽極化成装置の断面図である。

【図6】

太陽電池ユニットセルの斜視図である。

【図7】

実施形態2のウエハカセットとルツボの側面からの断面図(a)と上面からの

断面図（b）である。

【図 8】

実施形態 2 の液相成長装置の側面からの断面図である。

【図 9】

実施形態 3 のウエハカセットとルツボの側面からの断面図（a）と上面からの断面図（b）である。

【図 1 0】

実施形態 3 のウエハの平面図と太陽電池ユニットセルを並べた平面図である。

【図 1 1】

実施形態 4 のウエハカセットの側面からの断面図である。

【図 1 2】

実施形態 4 のウエハカセットの斜め上面からの断面図である。

【図 1 3】

実施形態 4 の液相成長装置の平面図である。

【図 1 4】

実施形態 4 の液相成長装置の断面図である。

【図 1 5】

実施形態 4 の液相成長のシーケンスを表すタイムチャートである。

【図 1 6】

従来の太陽電池の製造工程を表す断面図である。

【図 1 7】

従来の液相成長装置の断面図である。

【図 1 8】

従来の液相成長装置を表す模式図である。

【図 1 9】

従来の液相成長した層の断面図である。

【符号の説明】

1 ルツボ

2 主軸

- 3 通気孔
- 4 溶液
- 5 ウエハ支持ピン
- 6 Si ウエハ
- 7 自転用軸
- 8 支持ピン固定円盤
- 9 雰囲気ガス
- 10 ヒーター
- 14 石英反応管
- 15 ウエハカセット
- 19、20 接続部
- 21 ウエハカセット支持系
- 22 駆動系
- 24 n^+ 型 Si 層
- 25 p^- 型 Si 層
- 27 多孔質 Si 層
- 28 非多孔質 Si 層
- 31 表面電極
- 32 裏面電極
- 33 ガラス基板
- 51 ローディングチャンバー
- 52 水素アニール室
- 54 p^- 型 Si 層の成長チャンバー
- 55 n^+ 型 Si 層の成長チャンバー
- 56 アンローディングチャンバー
- 58 搬送室
- 59 搬送室
- 61 Si 原料保管室
- 62 Si 原料保管室

63 コア

64、64a、64b 溶液

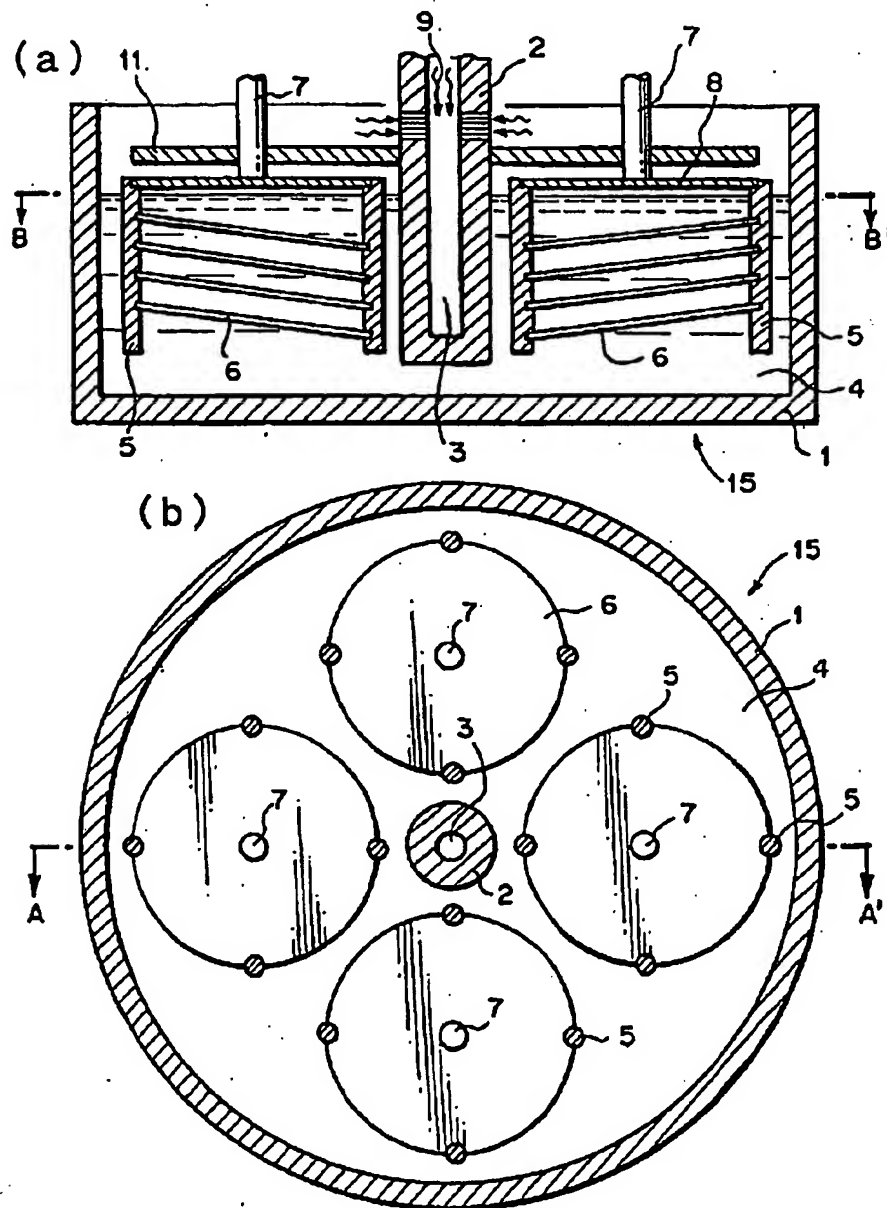
66 ルツボ

86 ガス導入管

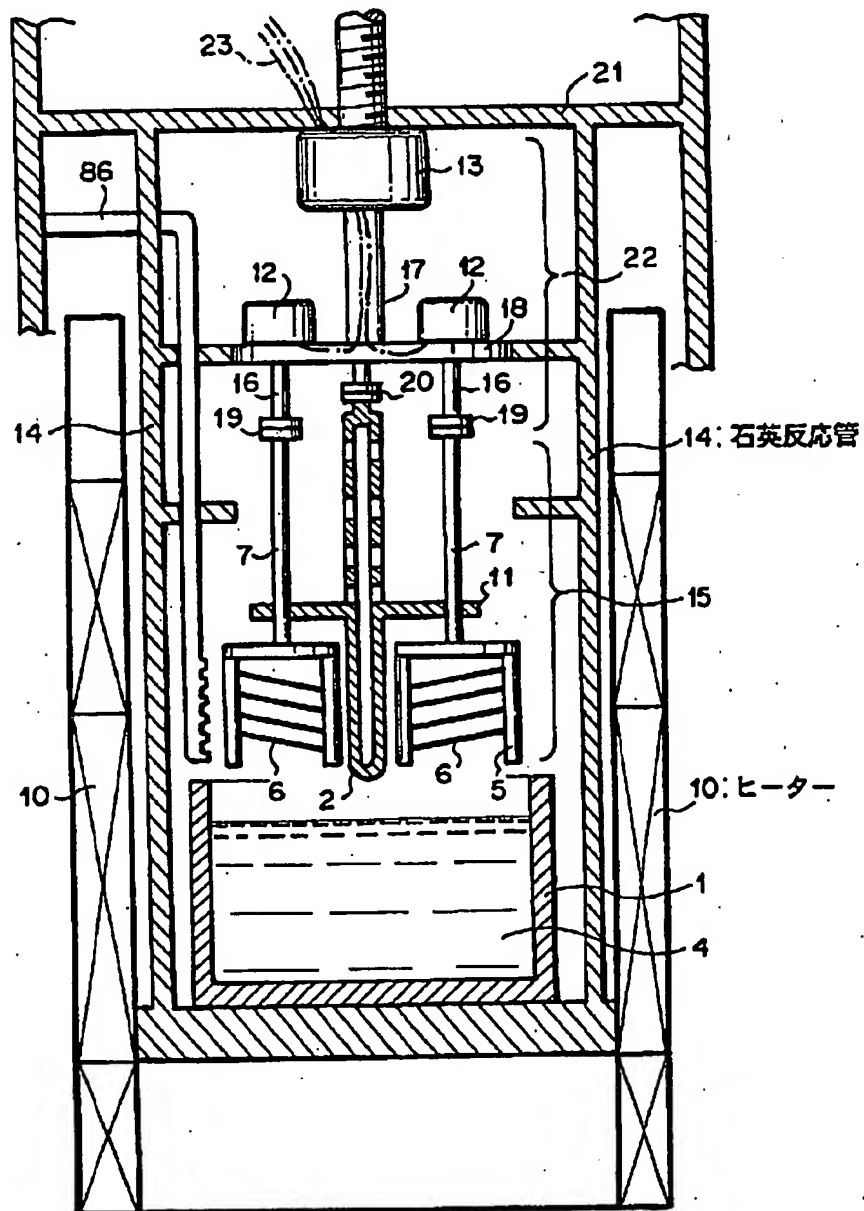
87 ガス排出管

【書類名】 図面

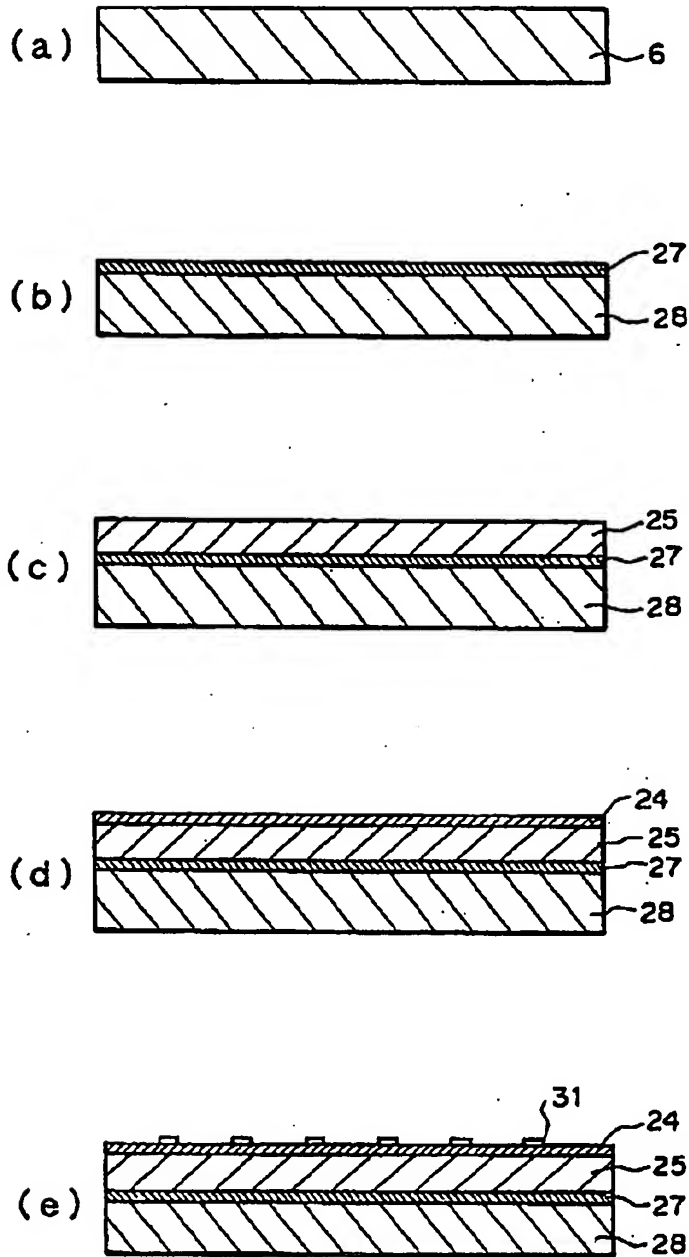
【図1】



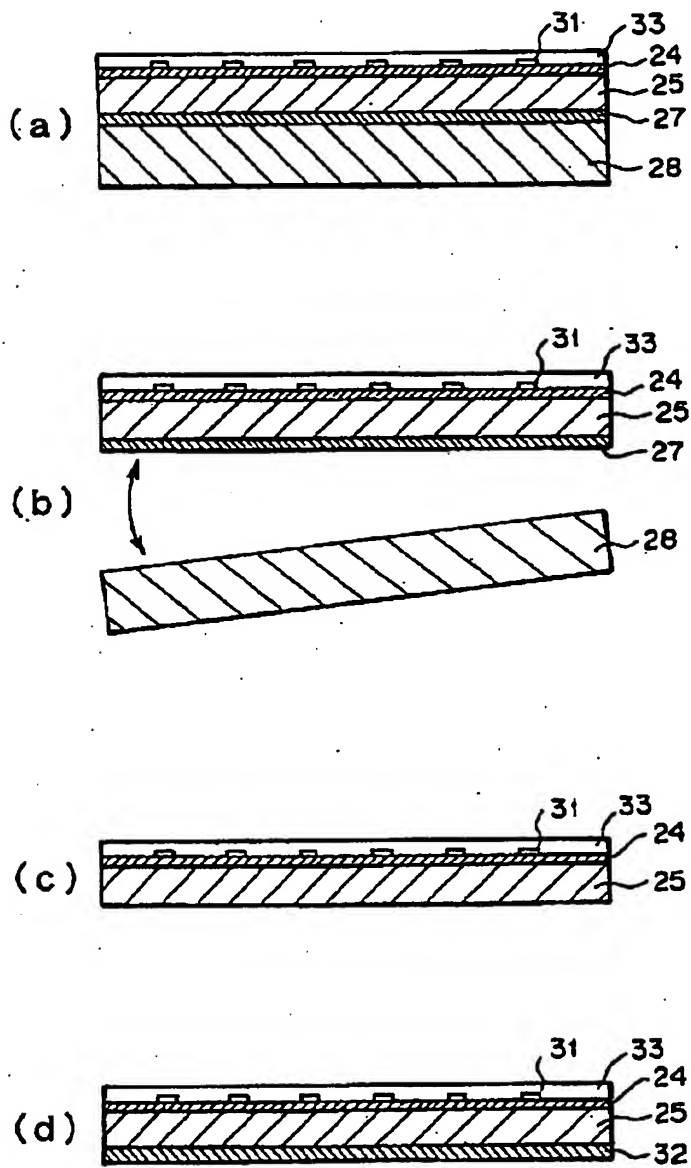
【図 2】



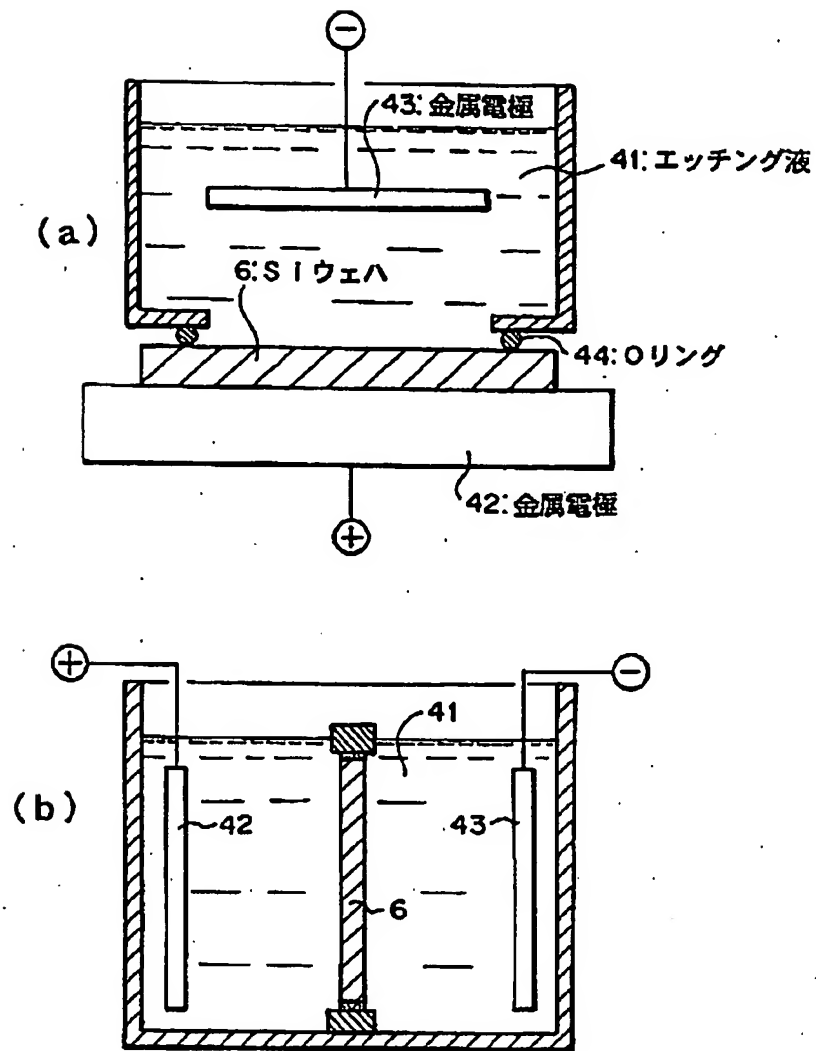
【図 3】



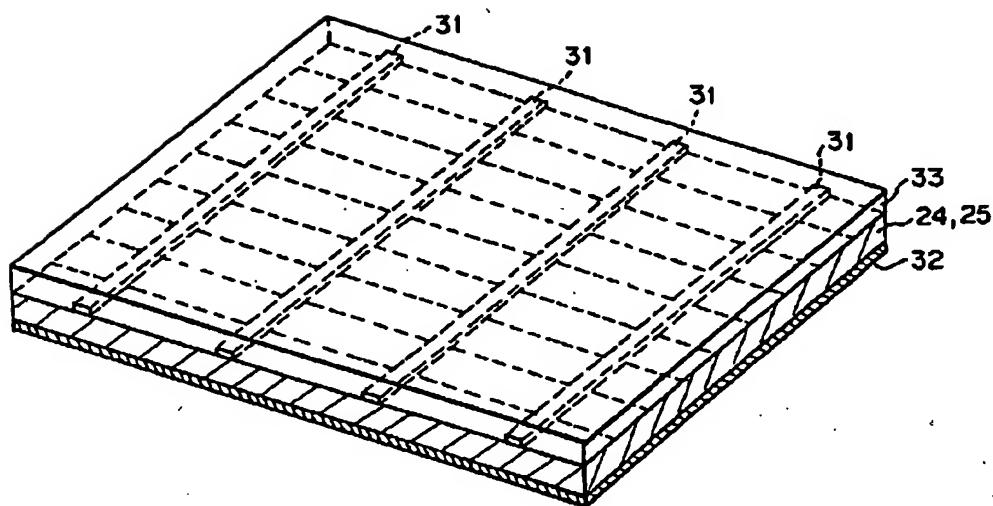
【図 4】



【図5】

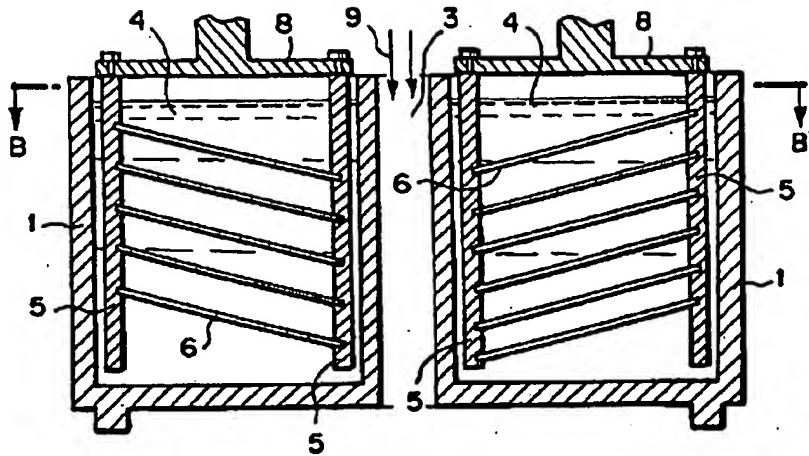


【図6】

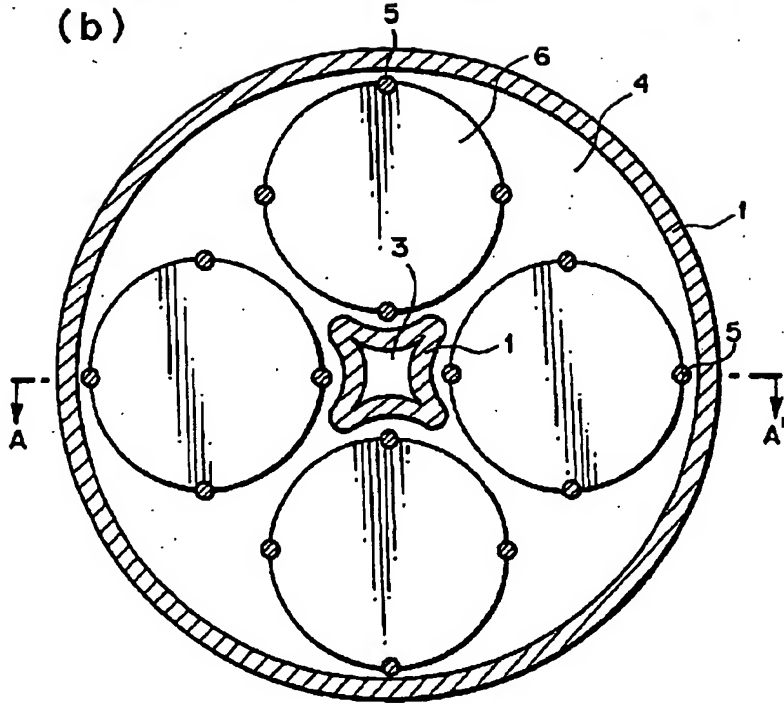


【図 7】

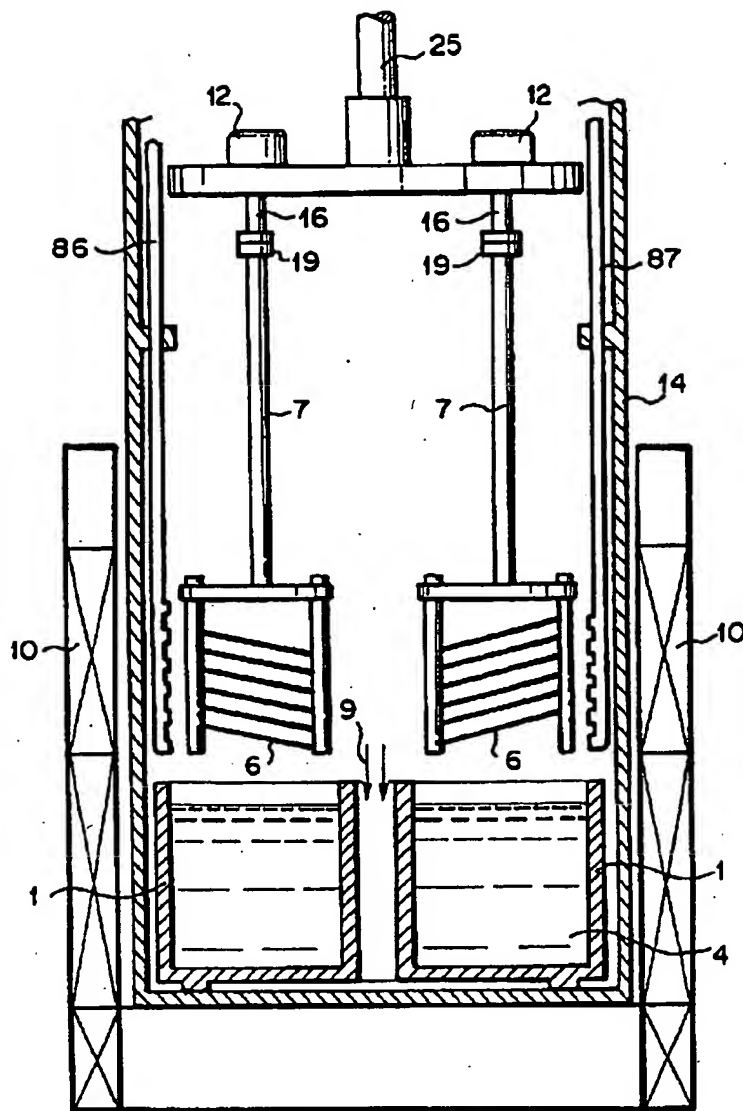
(a)



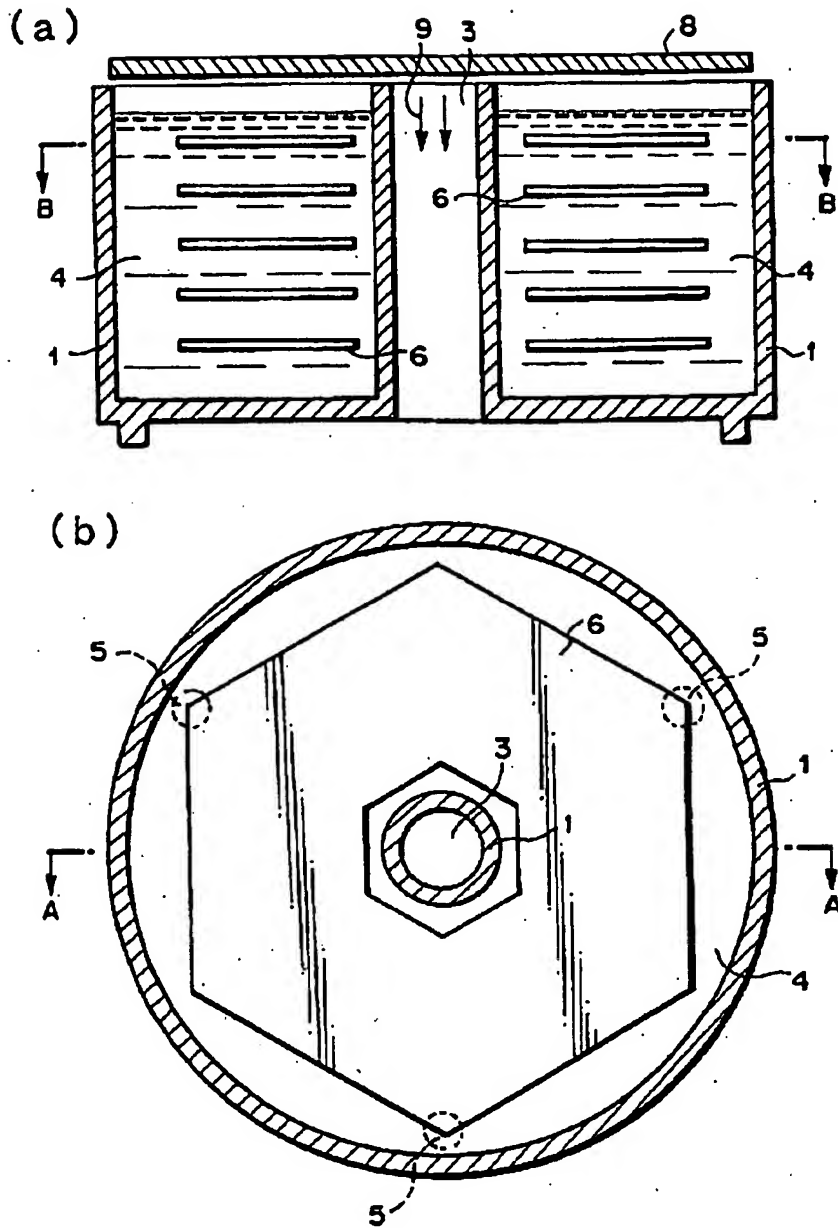
(b)



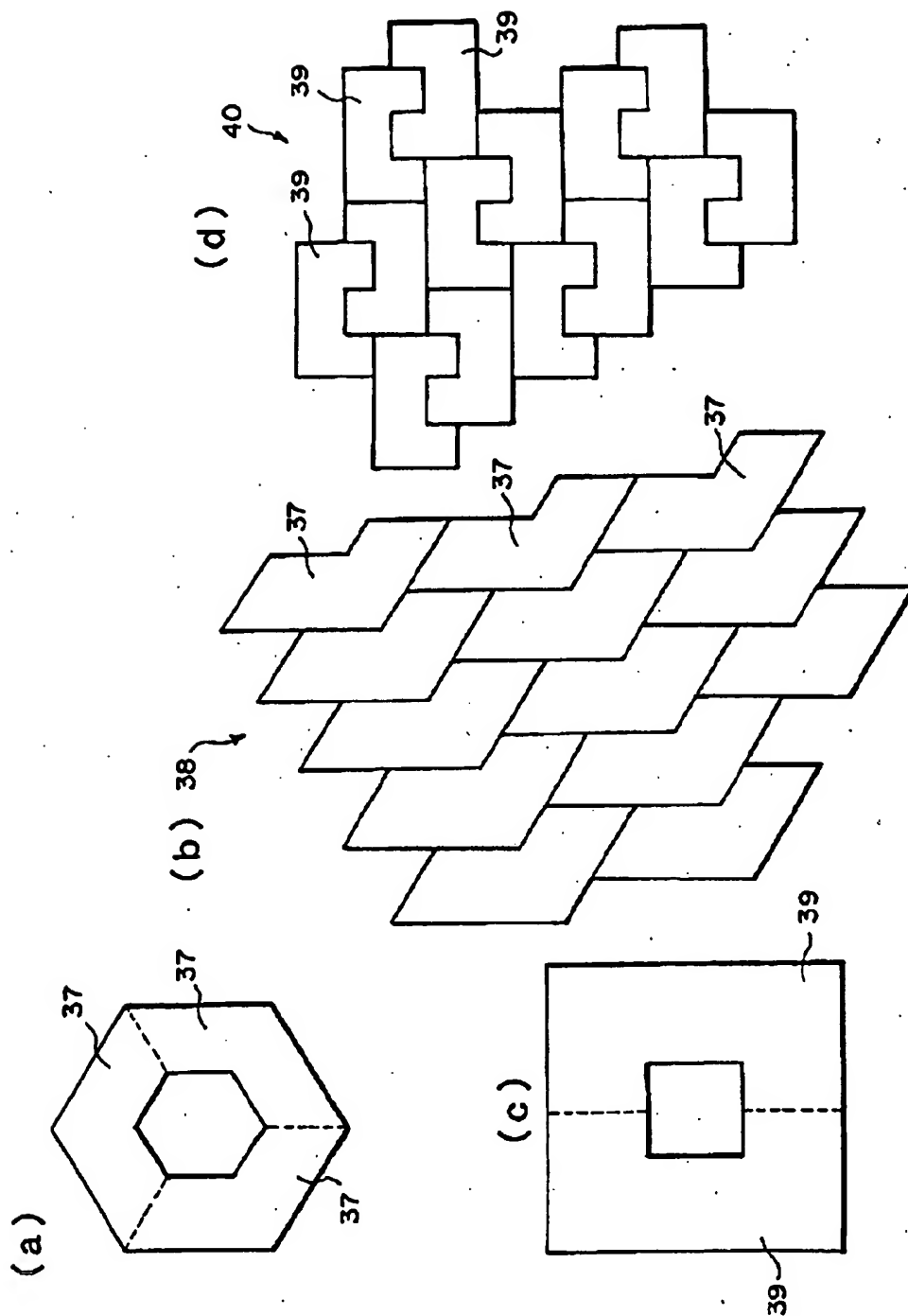
【図 8】



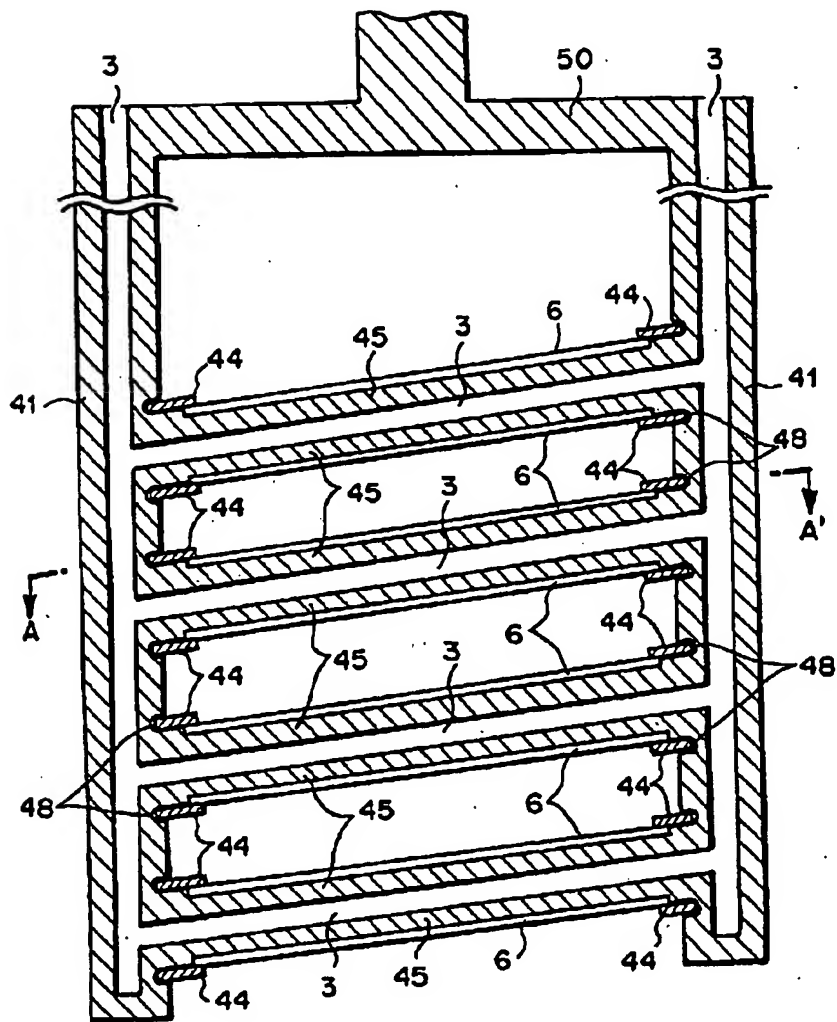
【図9】



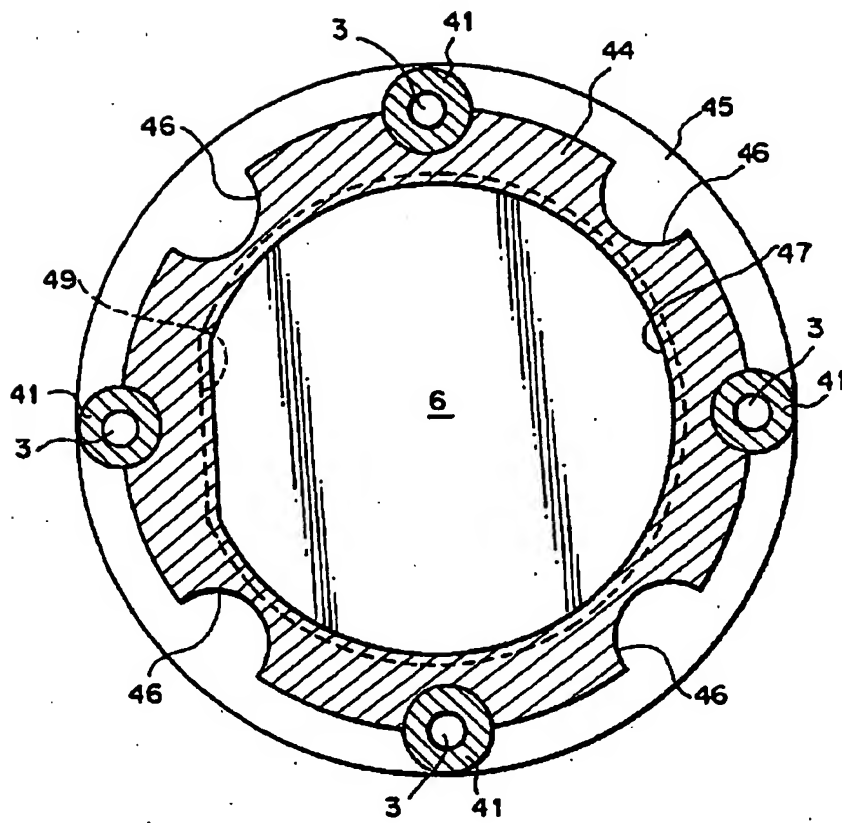
【図10】



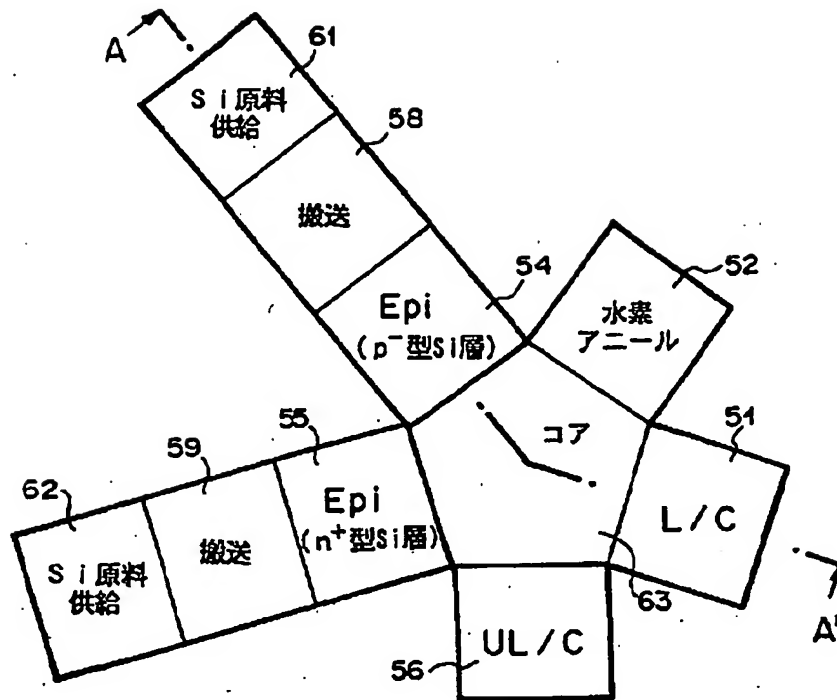
【図11】



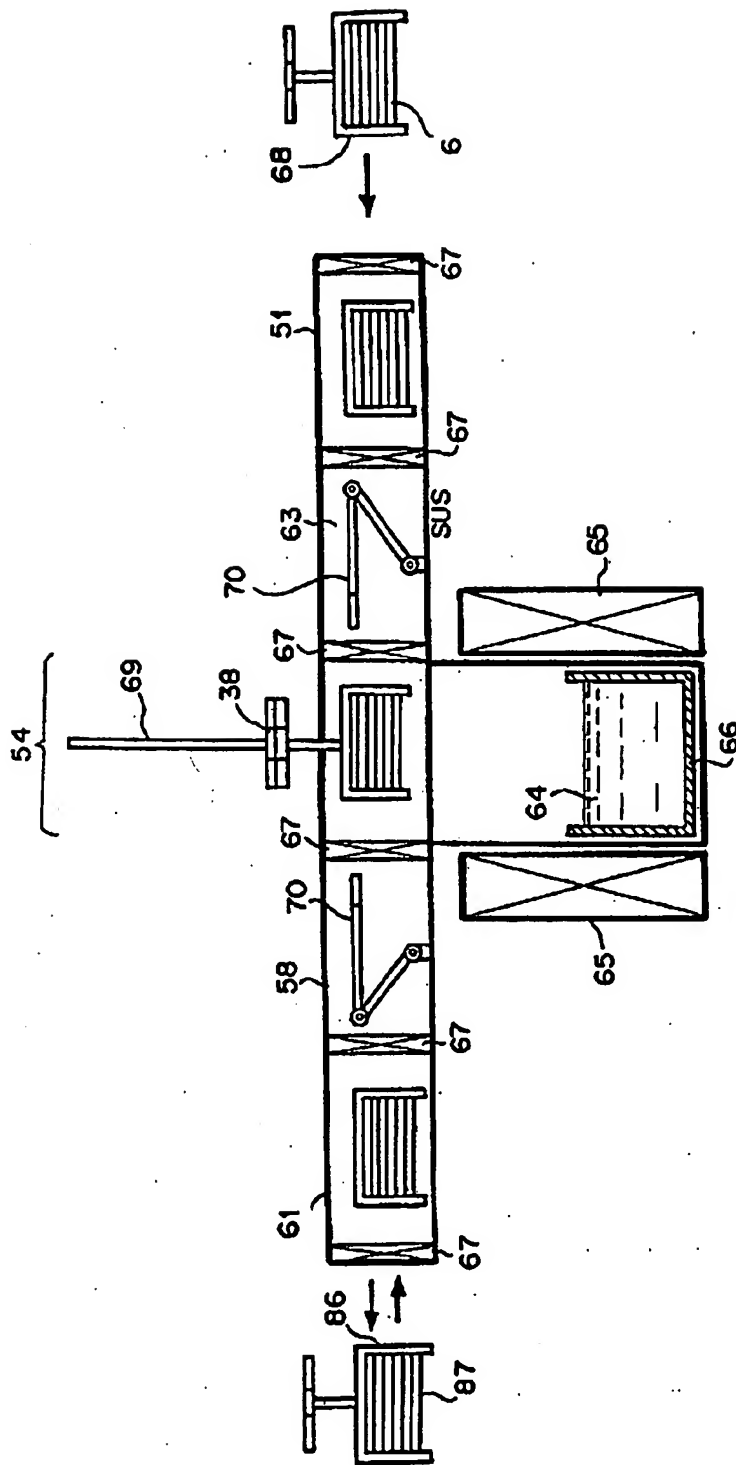
【図12】



【図13】

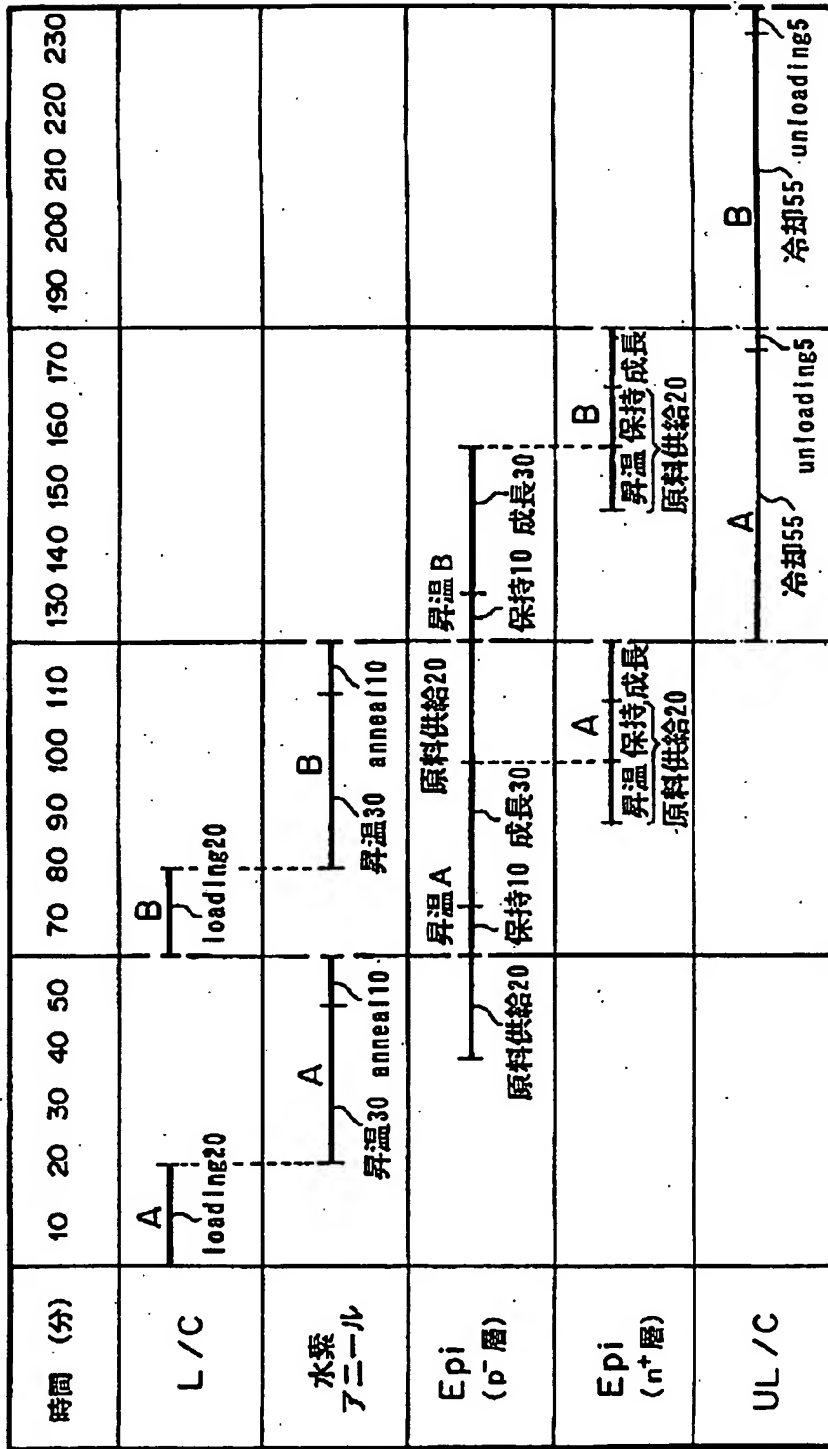


【図14】

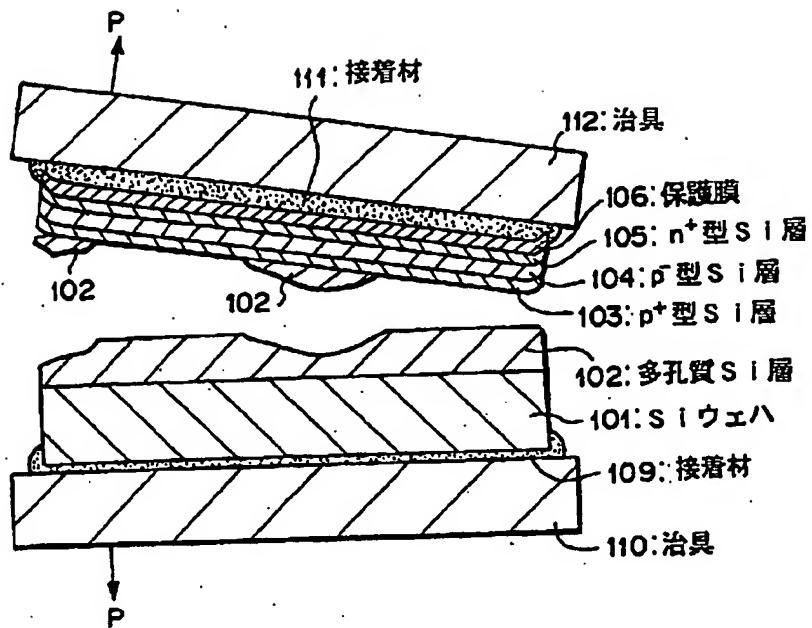


【図15】

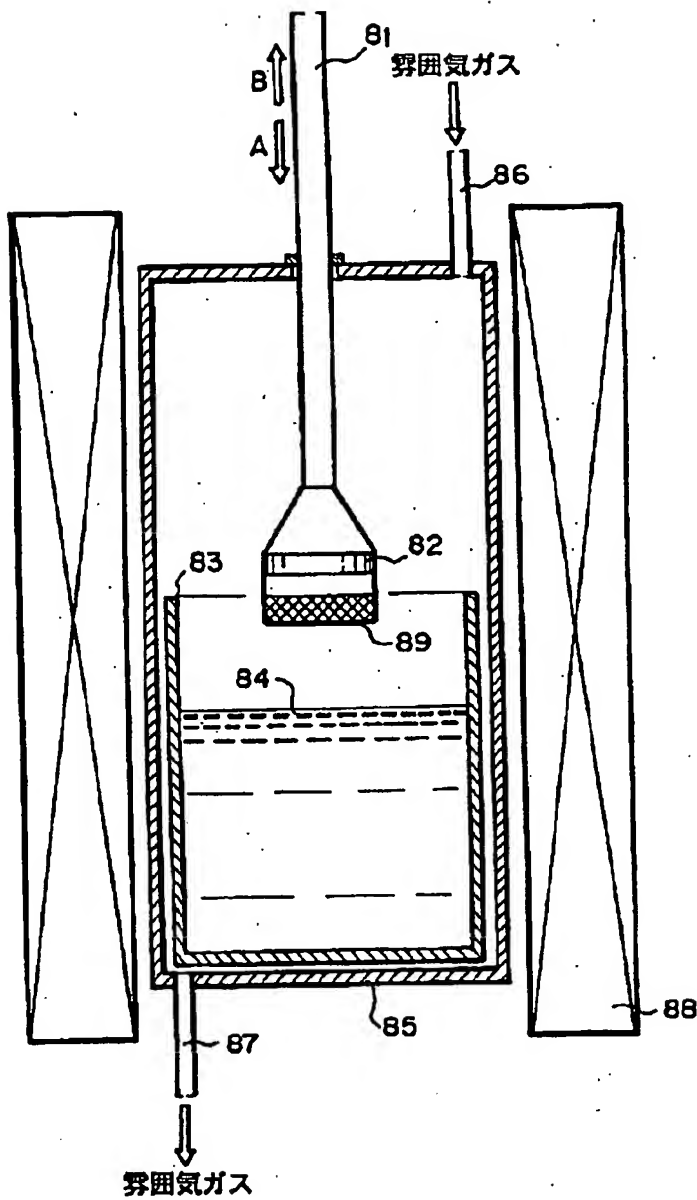
2槽型液相成長装置シーケンス (A: 1バッチ目 B: 2バッチ目)



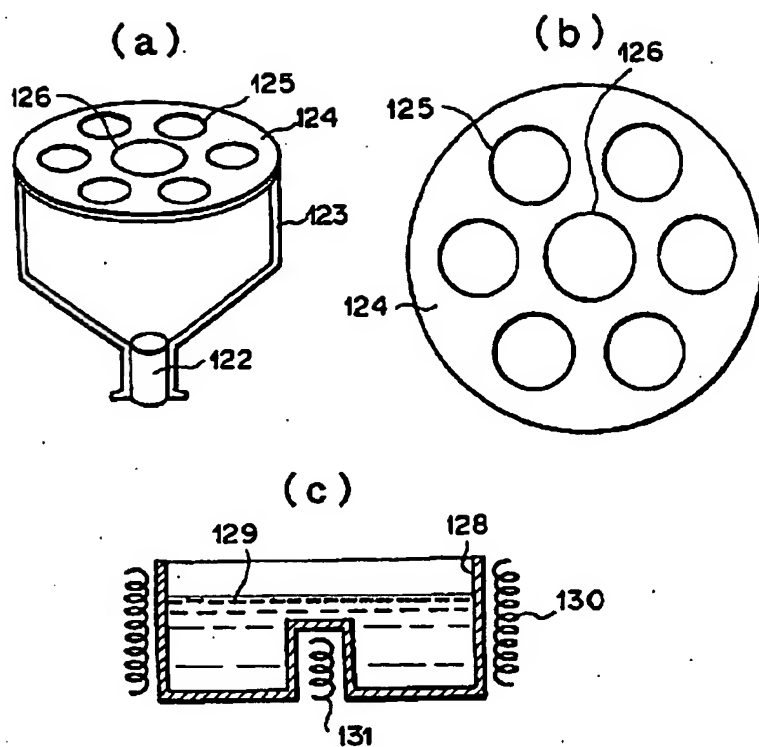
【図16】



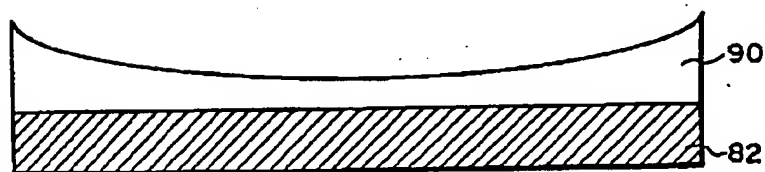
【図 17】



【図 18】



【図 19】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】液相成長によりウエハ上に形成される堆積膜の膜厚をウエハ全体に互って均一化する。

【解決手段】ウエハ支持ピンで保持したウエハを成長材料含有溶液の中に浸漬してウエハ上に堆積膜を成長させる。その場合に通気孔を使用してルツボを満たしている溶液の中心部にも雰囲気ガスを送り込み、溶液の中心部も積極的に冷やす。

【選択図】図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社